



MONOGRAFÍA DE FÍSICA

Convocatoria: Noviembre 2018

Isotermas de desorción del arroz con cáscara

¿Qué modelo de isoterma describe mejor el proceso de desorción del arroz con cáscara?

Nº de palabras: 3983

Chiclayo, Perú

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor José Rubio, por su guía, paciencia y comprensión a lo largo de mi trabajo monográfico.

Al profesor Fernando Fernández, por su apoyo en el entorno de laboratorio y a todas las personas que me brindaron apoyo moral y fueron pacientes conmigo mientras trabajaba.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	6
Capítulo I: Marco Teórico	7
1.1. Cultivo de arroz	7
1.2. Cultivo de arroz en Lambayeque, Perú	7
1.3. Contenido de humedad	7
1.4. Actividad del agua.....	8
1.5. Adsorción y desorción	8
1.6. Isotermas	8
1.7. Manómetros de tubo abierto	10
1.8. Regresión no lineal	11
Capítulo II: Planteamiento del Problema y de la Experimentación	12
2.1. Variables.....	12
2.2. Materiales	12
2.3. Condiciones sobre configuración y principios éticos	13
Capítulo III: Procedimiento y métodos	14
3.1. Elaboración del entorno experimental de desorción.....	14
3.2. Toma de datos.....	16
3.3. Procesamiento de datos	17
Capítulo IV: Datos Obtenidos y Análisis	20
4.1. Datos brutos	20
4.2. Datos procesados.....	21
4.3. Gráficas	24
4.4. Ajuste de modelos	25
4.4.1. Modelo GAB.....	26
4.4.2. Modelo BET	28
4.4.3. Modelo Oswin	30
4.4.4. Errores cuadráticos	32
CONCLUSIONES	33
MEJORA DE LA INVESTIGACIÓN	35
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	37
ANEXOS	39
Anexo 1: Regresión no lineal por mínimos cuadrados.....	39

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES, TABLAS Y GRÁFICOS

1. Ilustraciones

1.1.	Ilustración 1: Tipos de isothermas	9
1.2.	Ilustración 2: Entorno experimental de desorción 1.....	15
1.3.	Ilustración 3: Entorno experimental de desorción 2.....	16

2. Tablas

2.1.	Tabla 1: Datos brutos, muestra=10g, T=50°C	20
2.2.	Tabla 2: Datos brutos, muestra=20g, T=50°C	21
2.3.	Tabla 3: Datos brutos, muestra=10g, T=37°C	21
2.4.	Tabla 4: Datos procesados: muestra=10g, T=50°C	23
2.5.	Tabla 5: Datos procesados: muestra=20g, T=50°C.....	23
2.6.	Tabla 6: Datos procesados: muestra=10g, T=37°C.....	23
2.7.	Tabla 7: Isotherma 1 (muestra=10g, T=50°C), Modelo GAB	26
2.8.	Tabla 8: Isotherma 2 (muestra=20g, T=50°C), Modelo GAB	27
2.9.	Tabla 9: Isotherma 3 (muestra=10g, T=37°C), Modelo GAB	27
2.10.	Tabla 10: Isotherma 1 (muestra=10g, T=50°C), Modelo BET	28
2.11.	Tabla 11: Isotherma 2 (muestra=20g, T=50°C), Modelo BET	29
2.12.	Tabla 12: Isotherma 3 (muestra=10g, T=37°C), Modelo BET	29
2.13.	Tabla 13: Isotherma 1 (muestra=10g, T=50°C), Modelo Oswin	30
2.14.	Tabla 14: Isotherma 2 (muestra=20g, T=50°C), Modelo Oswin	31
2.15.	Tabla 15: Isotherma 3 (muestra=10g, T=37°C), Modelo Oswin.....	31
2.16.	Tabla 16: Errores cuadráticos	32
2.17.	Tabla 17: Parámetros de modelo GAB.....	33
2.18.	Tabla 18: Parámetros de modelo BET	33
2.19.	Tabla 19: Parámetros de modelo Oswin	33

3. Gráficos

3.1.	Gráfico 1: Isotherma 1, muestra=10g, T=50°C	24
3.2.	Gráfico 2: Isotherma 2, muestra=20g, T=50°C	24
3.3.	Gráfico 3: Isotherma 3, muestra=10g, T=37°C	25
3.4.	Gráfico 4: Datos (muestra=10g, T=50°C) vs Ecuación GAB, error cuadrático=419.1377803	26
3.5.	Gráfico 5: Datos (muestra=20g, T=50°C) vs Ecuación GAB, error cuadrático=210.9823751	27

3.6. Gráfico 6:	Datos (muestra=10g, T=37°C) vs Ecuación GAB, error cuadrático=670.8829649	28
3.7. Gráfico 7:	Datos (muestra=10g, T=50°C) vs Ecuación BET, error cuadrático=424.8561665	28
3.8. Gráfico 8:	Datos (muestra=20g, T=50°C) vs Ecuación BET, error cuadrático=963.3135122	29
3.9. Gráfico 9:	Datos (muestra=10g, T=37°C) vs Ecuación BET, error cuadrático=682.0678121	30
3.10. Gráfico 10:	Datos (muestra=10g, T=50°C) vs Ecuación Oswin, error cuadrático=755.1713401	30
3.11. Gráfico 11:	Datos (muestra=20g, T=50°C) vs Ecuación Oswin, error cuadrático=864.0658424	31
3.12. Gráfico 12:	Datos (muestra=10g, T=37°C) vs Ecuación Oswin, error cuadrático=1009.176605	32

INTRODUCCIÓN

Una isoterma de desorción es una gráfica que describe la relación entre contenido de humedad y actividad del agua de un cuerpo durante un proceso de desorción a temperatura constante. Estas isotermas son muy útiles en el campo de la industria alimentaria, ya que ayudan a determinar condiciones óptimas de almacenamiento. Sin embargo, debido a las diferentes propiedades de los alimentos, no hay un modelo matemático que describa el comportamiento de todos los alimentos por igual. En cambio, se han propuesto varios modelos para describir el proceso en alimentos con propiedades similares. Esta monografía busca determinar el modelo que se ajusta mejor al proceso de desorción a temperatura constante del arroz con cáscara. Esto se logrará mediante el análisis de datos obtenidos a partir de la experimentación, de la diferencia de masa y la diferencia de presión del arroz en proceso de desorción, con lo cual se determinará el contenido de humedad y actividad del agua, respectivamente. Luego, se ajustarán los modelos matemáticos mediante regresión no lineal y se determinará el modelo de mejor ajuste según el error cuadrático mínimo. Debido a la aplicación directa de este campo de la física sobre la industria alimentaria, la mayoría de fuentes usadas consistirán en trabajos anteriores sobre modelos de isotermas aplicados a otros alimentos.

CAPITULO I:

Marco Teórico

1.1. Cultivo de arroz

El arroz es uno de los granos principalmente cultivados a nivel mundial, y es el producto principal de la agricultura. Su sembrado requiere un nivel de agua superior al de la planta, lo cual la protege de maleza y le da una temperatura óptima para su desarrollo. Esta agua debe ser tratada con pesticidas y herbicidas, y su nivel debe de ir disminuyendo conforme la planta va creciendo. Este método de cultivo implica que el arroz tiene un contenido de humedad de alrededor del 30% al momento de ser cosechado, y puede desarrollar agentes descomponedores. Por ello, luego de la cosecha, el arroz tiene que atravesar un proceso de secado para reducir su humedad a un nivel seguro (menos de 14%).

1.2. Cultivo de arroz en Lambayeque, Perú

En Perú, el norte es la región principal en cuanto a producción de arroz, la cual alcanza un 60% de la producción en el país. De ese porcentaje, Lambayeque es el tercer departamento con mayor producción, siendo responsable de un 12% de la producción total. Dentro de la misma región, el arroz es uno de los principales productos agrarios, junto con la caña de azúcar y el capsicum (páprika).

1.3. Contenido de humedad

El contenido de humedad se define como el porcentaje de agua contenido en un cuerpo respecto a su contenido de agua en estado de saturación (100%). Puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$X_w = \frac{V_w}{V_s} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

V_w: Volumen del agua contenida en el cuerpo

V_s: Volumen del agua en el estado de saturación del cuerpo

1.4. Actividad del agua

Es la tendencia de un cuerpo al desarrollo microbiano debido al agua contenido en él. En el ámbito de la agricultura, el control de este valor es importante para los productos, ya que con él se puede determinar la efectividad de condiciones específicas de almacenamiento de los productos. De manera general, la actividad del agua se describe por la siguiente ecuación:

$$a_w = \frac{P}{P_w} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

P: Presión del vapor de agua en el cuerpo

P_w: Presión del vapor de agua pura a la misma temperatura

1.5. Adsorción y desorción

Son los procesos mediante los cuales un cuerpo gana o pierde contenido de humedad, respectivamente.

1.6. Isotermas

Una isoterma es un modelo matemático que describe la relación entre el contenido de humedad de un cuerpo con su respectiva actividad del agua durante de un proceso de adsorción o de desorción, a una misma temperatura. Estos modelos generalmente se usan para evaluar condiciones de almacenamiento óptimas de los productos en el caso de las isotermas de adsorción, y para analizar u optimizar procesos de secado en el caso de las isotermas de desorción. Estos modelos varían según cada producto. Así, se pueden clasificar en 5 tipos, como se muestra en la Ilustración 1.

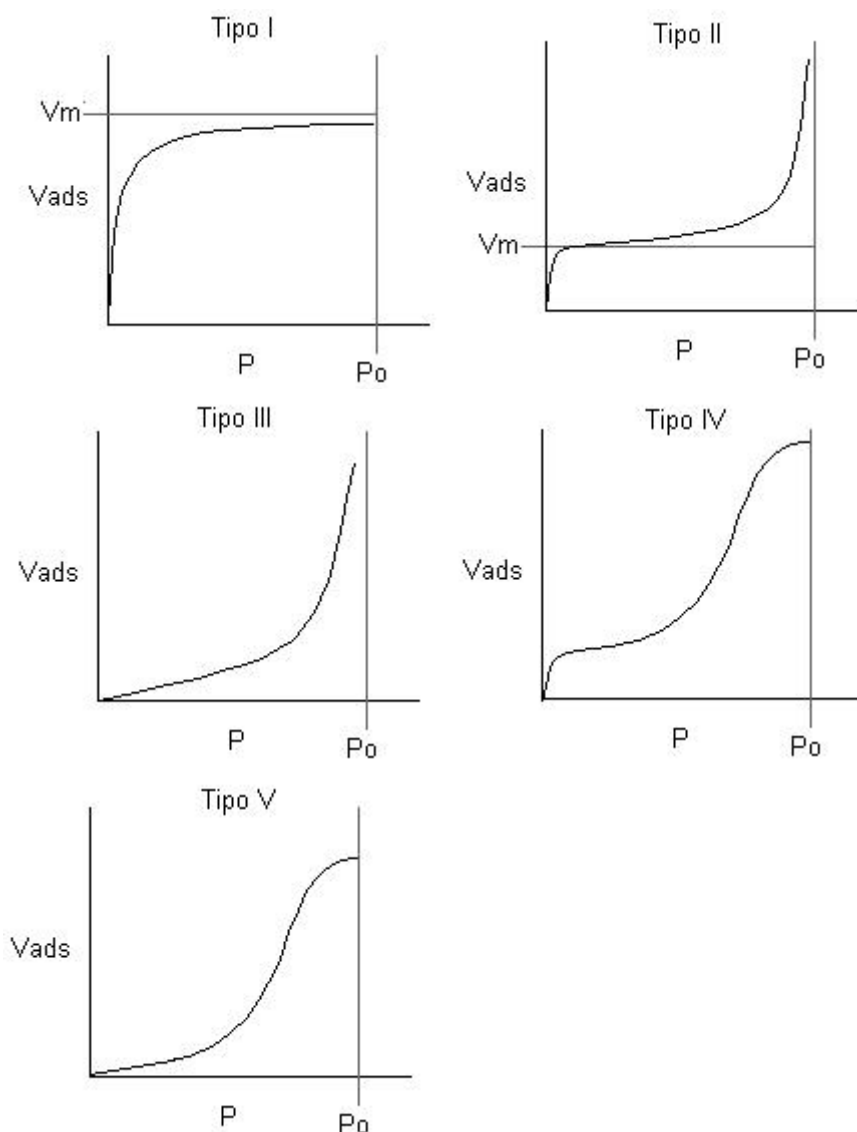


Ilustración 1: Tipos de isothermas. Recuperado de:
<http://lqi.tripod.com/FQAv/isotherms.htm>

Nótese que, en los gráficos, “ V_{ads} ” equivale al volumen de agua adsorbido y “ P ” equivale a la presión del vapor de agua.

Debido a esta variedad de modelos, ha sido imposible determinar una sola ecuación para todos los productos evaluables, pero sí se han establecido modelos de isothermas que se ajustan mejor a un tipo determinado de producto. Por ejemplo, tenemos el **modelo de Guggenheim, Anderson y Boer (GAB)**, expresado en la siguiente ecuación:

$$X_w = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

X_m : Humedad del producto en el que los puntos primarios de sorción se encuentran saturados.

C : Constante de Guggenheim, propia del producto

K : Factor de correlación

Este modelo de isoterma es mayormente usado en granos debido a su exactitud en cuanto a descripciones de procesos de secado. Por otro lado, tenemos también el **modelo de isoterma propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET)**:

$$X_w = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot a_w)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Ambos modelos parten del modelo de isoterma de Langmuir, el cual describe de manera más precisa isotermas de tipo I, con la diferencia de que estos modelos consideran condiciones y supuestos específicos reflejados en los parámetros de las ecuaciones. Estos dos modelos son los más usados en el campo de las industrias alimentarias. Sin embargo, tenemos también el **modelo de Oswin**:

$$X_w = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

A, B : Constantes propias del producto

1.7. Manómetros de tubo abierto

Consisten de un tubo en forma de U con un líquido de presión conocida (generalmente se usa el mercurio). Uno de los extremos está expuesto a la atmósfera, mientras que el otro está conectado a un medio cerrado, del cual se quiere conocer la presión. Inicialmente, el mercurio, al estar expuesto a dos medios de la misma

presión, estará al mismo nivel por la ley de vasos comunicantes. Una vez que la presión varíe, habrá una diferencia de altura entre la columna conectada al medio y la que está libre a la atmósfera. Entonces, la diferencia de presión se puede calcular usando la ley de Pascal, simplificada en la siguiente fórmula:

$$p = p_a + d_f \cdot g \cdot h \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

p_a = Presión atmosférica

d_f = Densidad del fluido a la temperatura del medio

g = Aceleración de la gravedad

h = diferencia de alturas de las columnas

1.8. Regresión no lineal

Es un método de análisis de datos que permite ajustar los parámetros de una ecuación no lineal a un conjunto determinado de datos, lo cual resulta en una curva de mejor ajuste, la cual se aproxima en la mayor medida posible a los datos.

CAPITULO II:

Planteamiento del problema y de la experimentación

Pregunta de Investigación: ¿Qué modelo de isoterma describe mejor el proceso de desorción del arroz con cáscara?

Hipótesis: El modelo que mejor describe el proceso de desorción del arroz con cáscara es el modelo de Guggenheim, Anderson y De Boer (GAB), ya que es muy comúnmente usado en alimentos y cereales.

2.1. Variables

Variable independiente: Temperatura

Variables dependientes, Masa del arroz en desorción, presión del vapor de agua

Variables controladas: Masa inicial del arroz.

2.2. Materiales

- Arroz con cáscara
- Probeta en forma de U
- Mercurio
- 10 matraces
- Balanza
- Incubadora
- Manguera
- Corcho con agujero
- Pipeta
- Guantes

2.3. Condiciones sobre configuración y principios éticos

Para este experimento se usará mercurio, el cual es un elemento químico sumamente tóxico. Por ello, para evitar el contacto directo con el mismo se ha considerado el uso de guantes, mascarilla y de una pipeta para manipular el mercurio. Cabe resaltar que la cantidad de mercurio usada es mínima: debido a que se va a usar para medir una altura, la cantidad usada puede variar, y por ende minimizarse, según la marca inicial de referencia para medir la altura.

CAPITULO III:

Procedimiento y Métodos

3.1. Elaboración del entorno experimental de desorción

El primer paso para poder obtener datos del arroz con cáscara es poder recrear el proceso de desorción en un entorno controlado de donde se puedan obtener variables de contenido de humedad y de actividad del agua. Normalmente, en trabajos con un mayor rigor académico debido a su implementación directa, se usan instrumentos más avanzados capaces de simular este proceso con facilidad y determinar de forma directa el contenido de humedad y actividad del agua. No obstante, estos instrumentos son muy costosos y no se encontraron disponibles. Por ello, se procedió a idear una manera de recrear el proceso y controlar las variables.

Este método debería partir de lo siguiente: se debería colocar arroz con un contenido de humedad significativo (es decir, luego de un largo tiempo de remojo) en un entorno a temperatura constante, lo cual iniciaría el proceso deseado. Además, se debería poder obtener los valores de contenido de humedad y actividad del agua de la muestra. Para obtener estos dos últimos valores, recurrí a sus definiciones para determinar magnitudes que se podrían obtener con los instrumentos disponibles. Así, se estableció la masa del arroz y la presión del vapor de agua como variables de este experimento.

Luego se presentaba el siguiente problema: ¿cómo medir estas dos magnitudes sin interrumpir el proceso de desorción? No se podría usar la misma muestra para medir ambas variables, ya que el cambio de masa no sería perceptible en un entorno donde se mantenga la presión, a menos que esta medición se realice

al interior de dicho entorno. Con eso en mente, se pensó ubicar una balanza al interior del entorno de desorción, y un manómetro para medir la presión del entorno, como se muestra a continuación:

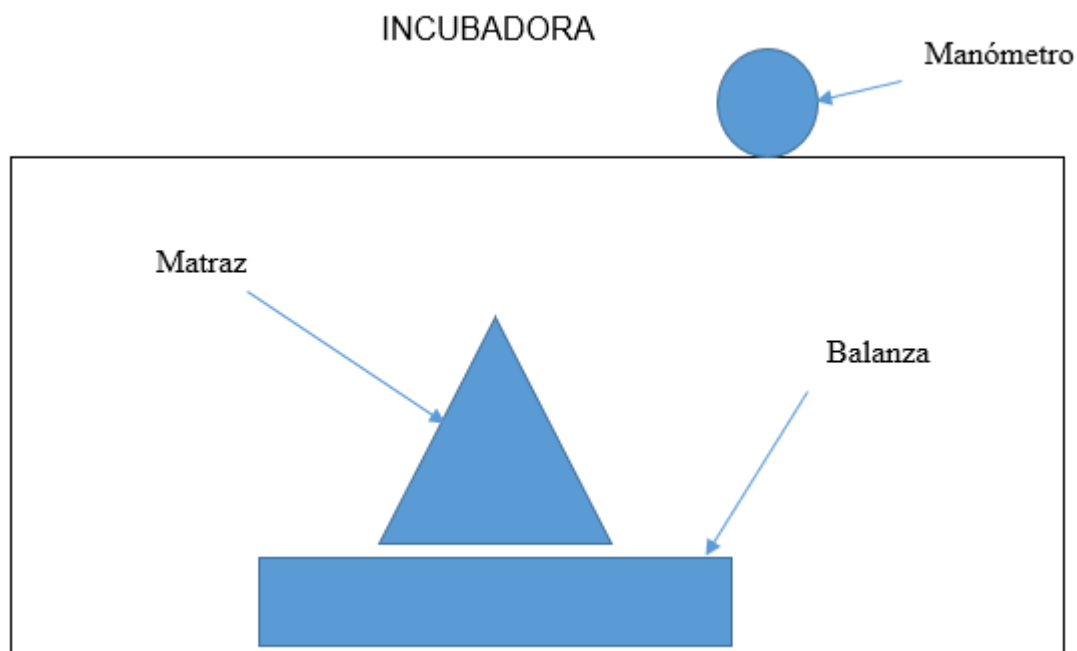


Ilustración 2: Entorno experimental de desorción 1

Sin embargo, este método presentaba dos problemas: la temperatura para el proceso de desorción debería considerar la balanza en su interior para impedir su deterioro, y el problema más importante, un manómetro analógico no podría medir variaciones de presión tan bajas como las del vapor de agua.

Entonces, se pensó en un método para medir tanto la masa fuera del entorno, como la presión dentro del mismo. Así, usando un manómetro confeccionado con mercurio, se pensó en el siguiente método:

Se remojarán 10 muestras de arroz con cáscara durante un día (24 horas), para que el arroz alcance su contenido de humedad de saturación, o en su defecto, el mayor contenido de humedad posible. Luego se colocarán en 10 matraces, y una de las muestras se sellará con el corcho con un orificio. Luego, se colocará en la probeta en forma de U una cantidad pequeña de mercurio, haciendo uso de los

guantes, mascarilla y la pipeta, con mucho cuidado. Se marcará el nivel inicial de equilibrio del mercurio. Con la manguera, se conectará uno de los extremos de la probeta con el orificio del corcho, sellando el medio de esa muestra de arroz. Luego, se someterán los matraces a la incubadora, donde se iniciará el proceso de desorción a temperatura constante. La temperatura se podrá mantener constante gracias a la incubadora utilizada. Cabe resaltar que debido a que la incubadora usada contaba con una rejilla para liberar calor, se pudo colocar la probeta con el mercurio fuera de la incubadora y conectarla con el matraz en el interior con la manguera.

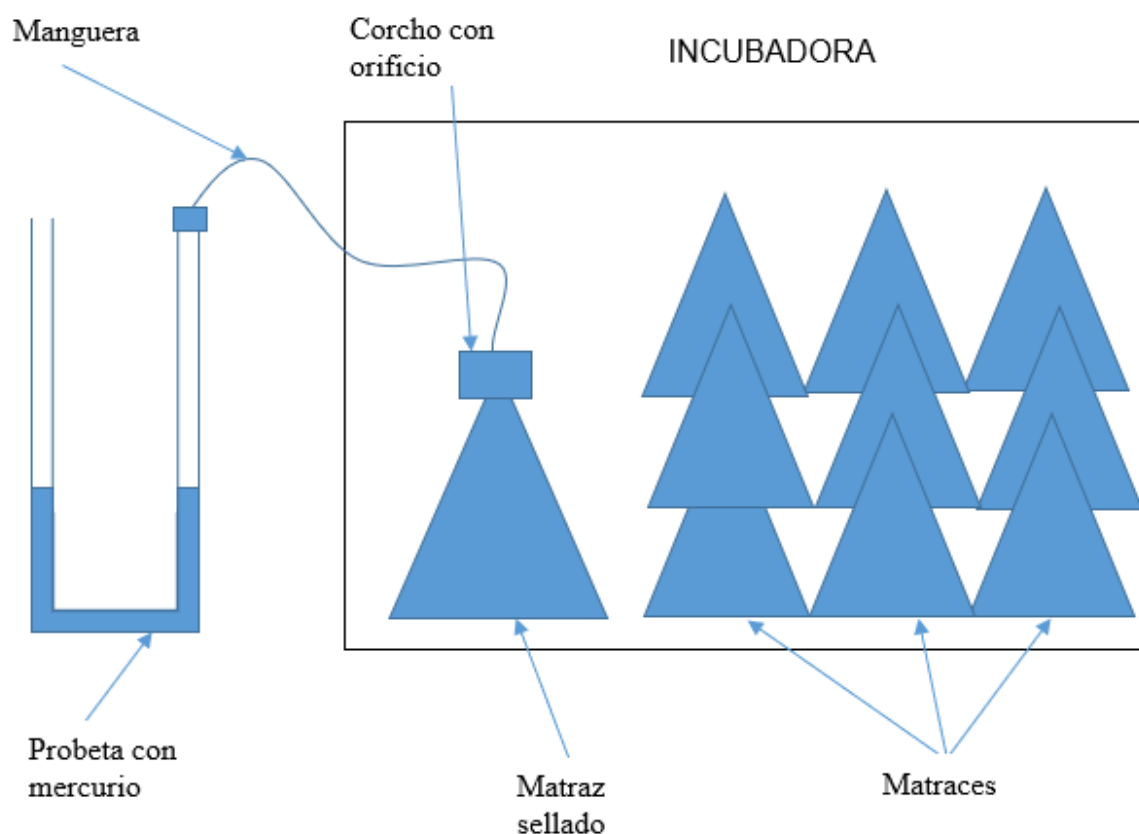


Ilustración 3: Entorno experimental de desorción 2

3.2. Toma de datos

Una vez definido el método, se realizó una prueba piloto para comprobar el funcionamiento del entorno, y determinar un ritmo adecuado de muestreo,

temperatura y un tamaño apropiado de la muestra. A partir de los resultados de esta prueba, se eligieron los parámetros que se muestran a continuación.

Previo a todo proceso, se deberá obtener las masas de los matraces con el arroz remojado en su interior. Además, se debe enumerar los matraces, o en su defecto, establecer una manera de identificar los matraces individualmente. Luego, se tomarán datos de procesos de desorción a 50°C y 37°C para muestras de 10g y para muestras de 20g a 50°C, a lo largo del proceso y cada 10 minutos. La presión se hallará a partir de los valores de la altura del mercurio de la probeta. La masa se hallará masando uno de los matraces con una balanza, retirándolo del entorno posteriormente; lo cual quiere decir que se obtendrán 9 datos al descartar los 9 matraces. Esto se hace para no afectar el proceso de desorción, ya que, si se usase una única muestra para medir la masa, la acción de retirar temporalmente el matraz del entorno podría afectar los resultados del proceso de desorción. También se usan diferentes muestras para un mismo proceso porque se asume que, siendo las muestras de misma masa y mismo tiempo de remojo, la cantidad de agua adsorbida y posteriormente liberada debe ser similar, y capaz de mostrar una secuencia. Por otro lado, se obtendrán 9 datos de presión al medir 9 veces la altura del mercurio.

3.3. Procesamiento de datos.

Para el contenido de humedad, se está tomando el contenido de humedad inicial como punto de saturación (100%) y el contenido de humedad final, obtenido del **noveno matraz**, como estado natural (0%). El contenido de humedad se obtendrá a partir de la siguiente ecuación:

$$X_m = \frac{(M_{90I} - M_{90F}) - (M_{xI} - M_{xF})}{(M_{90I} - M_{90F})} \cdot 100\%$$

Donde:

X_m : Contenido de humedad

M_{90I} : Masa inicial de la toma final (90 min)

M_{90F} : Masa final de la toma final (90 min)

M_{XI} : Masa inicial de la toma de la cual se quiere obtener el contenido de humedad

M_{XF} : Masa final de la toma de la cual se quiere obtener el contenido de humedad

A esta ecuación se le expresa en porcentaje, para obtener la proporción que muestra la ecuación 1. Inicialmente, se había considerado aplicar la ley de Pascal¹ directamente a la altura obtenida del mercurio, pero la prueba piloto mostró que esto resultaría en un aumento de la actividad del agua, algo físicamente imposible, ya que la actividad del agua debería disminuir en un proceso de desorción. Fue entonces que se hizo la siguiente deducción: la presión mostrada por el manómetro es en verdad un aumento de presión en el entorno de desorción y por ende no es un aumento de presión dentro de la muestra, sino una diferencia dentro de la misma, causada por el agua liberada.

Por ello se decidió asumir que al final del proceso la actividad del agua llega a 0, y el valor de actividad del agua se obtendrá dividiendo la diferencia entre la presión del vapor de agua obtenida a partir de la fórmula de Pascal para el manómetro y la altura del mercurio obtenida con la probeta, y la medida final de la misma naturaleza, entre la presión del vapor de agua pura a la misma temperatura, la cual se obtendrá de una fuente externa de valores comúnmente aceptados.

Luego, el último paso es ajustar los modelos de isothermas de GAB, BET y Oswin² a los datos resultantes. En un inicio se intentó hacerlo mediante cálculo manual, pero hubo error humano significativo que impedía obtener parámetros para una gráfica, incluso remotamente similar, a los datos. Por ello, se optó por usar el

¹ Ver Ecuación 6.

² Ver Ecuaciones 3, 4 y 5.

procesador de hojas de cálculo Excel para hacer un análisis de regresión no lineal sobre los datos. Este análisis permitirá además obtener el valor de error cuadrático mínimo, el cual indica la distancia entre los datos obtenidos y lo obtenido con la ecuación del modelo, y permitirá determinar el modelo de mejor ajuste a los datos. Se escogerá el modelo que muestre el menor error cuadrático.

CAPITULO IV:

Datos Obtenidos Y Análisis

4.1. Datos brutos

Inicialmente, se había pensado considerar el efecto de los parámetros de la temperatura y la masa de la muestra sobre las isotermas. Sin embargo, como se ha mencionado en el capítulo 3, el proceso implica tomar 9 datos cada 10 minutos, a lo cual se añade el tiempo de preparación del entorno, formando un total de 2 horas por prueba, además de 1 día de anticipación para remojar el arroz. Esto y la disponibilidad de 2 días a la semana del laboratorio donde se realizó el experimento implicó que los datos no se pudieron obtener con mucha facilidad. A esto se sumó la prueba piloto, y algunas complicaciones que acabaron con la avería de la manguera usada para el experimento. Esto resultó en que solo se pudo obtener 3 de los 4 conjuntos de datos previstos, ya que no se pudo realizar el experimento para una muestra de 20g a 37°C. Por ello, no se pudo comprobar el efecto de dichos parámetros sobre las isotermas. Aquí se muestran los datos brutos de los procesos recreados.

Tabla 1: Datos brutos, muestra=10g, T=50°C

Muestra	Masa inicial (g) ($\pm 0.001g$)	Altura de mercurio (cm) (± 0.05 cm)	Masa (g) ($\pm 0.001g$)
Inicial	65.593	0.00	65.593
1 (10 min)	61.221	0.60	61.194
2 (20 min)	48.297	0.75	48.248
3 (30 min)	65.188	0.90	65.130
4 (40 min)	68.814	1.00	68.673
5 (50 min)	62.272	1.05	62.080
6 (60 min)	51.150	1.10	50.950
7 (70 min)	61.632	1.15	61.309
8 (80 min)	63.825	1.15	63.568
9 (90 min)	68.260	1.20	67.955

Tabla 2: Datos brutos: muestra=20g, T=50°C

Muestra	Masa inicial (g) ($\pm 0.001g$)	Altura de mercurio (cm) (± 0.05 cm)	Masa (g) ($\pm 0.001g$)
Inicial	90.959	0.00	90.959
1 (10 min)	80.291	2.65	80.254
2 (20 min)	80.291	3.60	80.194
3 (30 min)	91.709	3.90	91.482
4 (40 min)	91.709	4.10	91.400
5 (50 min)	88.795	4.15	88.487
6 (60 min)	88.795	4.20	88.394
7 (70 min)	96.147	4.20	95.923
8 (80 min)	96.147	4.20	95.876

En el experimento de la Tabla 2 se presentó el inconveniente de que, al ser la muestra más grande, se necesitaba matraces más grandes, y no había 10 matraces con suficiente capacidad, por lo que se optó por tomar 2 datos por cada matraz.

Tabla 3: Datos brutos: muestra=10g, T=37°C

Muestra	Masa inicial (g) ($\pm 0.001g$)	Altura de mercurio (cm) (± 0.05 cm)	Masa (g) ($\pm 0.001g$)
Inicial	65.775	0.00	65.775
1 (10 min)	61.397	1.05	61.379
2 (20 min)	48.344	1.20	48.285
3 (30 min)	65.244	1.25	65.159
4 (40 min)	68.586	1.30	68.506
5 (50 min)	62.251	1.30	62.171
6 (60 min)	51.005	1.30	50.922
7 (70 min)	61.989	1.35	61.906
8 (80 min)	63.909	1.35	63.809
9 (90 min)	67.967	1.40	67.845

4.2. Datos procesados

A continuación, se mostrará el procedimiento usado para procesar los datos, usando como ejemplo la Tabla 1 de datos brutos.

Para hallar contenido de humedad, primero se asume que la última diferencia de masa equivale a la capacidad máxima de agua (100%):

$$68.26 - 67.955 = 0.305 = 100\%$$

Luego, se halla la diferencia de masa para el dato específico, en este caso de masa para la muestra 1 luego de 10 min:

$$61.221 - 61.194 = 0.027$$

Finalmente, se halla el cociente entre, la diferencia entre el valor específico de masa y el valor final, y el valor final. Esto se expresa finalmente en porcentaje³:

$$\frac{0.305 - 0.027}{0.305} = \frac{0.278}{0.305} = 0.9114754098 = 91.1\%$$

En cuanto a la actividad del agua, primero se convierten las unidades a metros y se aplica la ley de Pascal para el valor final (densidad de mercurio: 13534 Kg.m⁻³):

$$\frac{1.2}{100} \times 9.81 \times 13534 = 1593.22248 \text{ Pa}$$

Luego se hace lo mismo usando el valor específico (en este caso, la muestra 1, luego de 10 min):

$$\frac{0.6}{100} \times 9.81 \times 13534 = 796.61124 \text{ Pa}$$

Finalmente, se divide la diferencia entre ambos, entre la presión del vapor de agua puro como valor aceptado⁴ (12352.317 Pa):

$$\frac{1593.22248 - 796.61124}{12352.317} = 0.64490835$$

Hay que tener en cuenta que, en este caso, el valor inicial se toma en cuenta en los datos debido a que el valor de actividad del agua no es 1, en oposición al contenido de humedad, donde se asume que se inicia desde un 100% del mismo.

Con este procedimiento, se procesaron los datos de los 3 experimentos. A continuación, se muestran los resultados:

³ Ver Ecuación 1.

⁴ Ver Ecuación 2.

Tabla 4: Datos procesados: muestra=10g, T=50°C

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)
0.12898167	100
0.064490835	91.14754098
0.048368126	83.93442623
0.032245418	80.98360656
0.021496945	53.7704918
0.016122709	37.04918033
0.010748473	34.42622951

Tabla 5: Datos procesados: muestra=20g, T=50°C

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)
0.451435846	100
0.166601324	90.77306733
0.064490835	75.81047382
0.032245418	43.3915212
0.010748473	22.94264339
0.005374236	23.19201995

Tabla 6: Datos procesados: muestra=10g, T=37°C

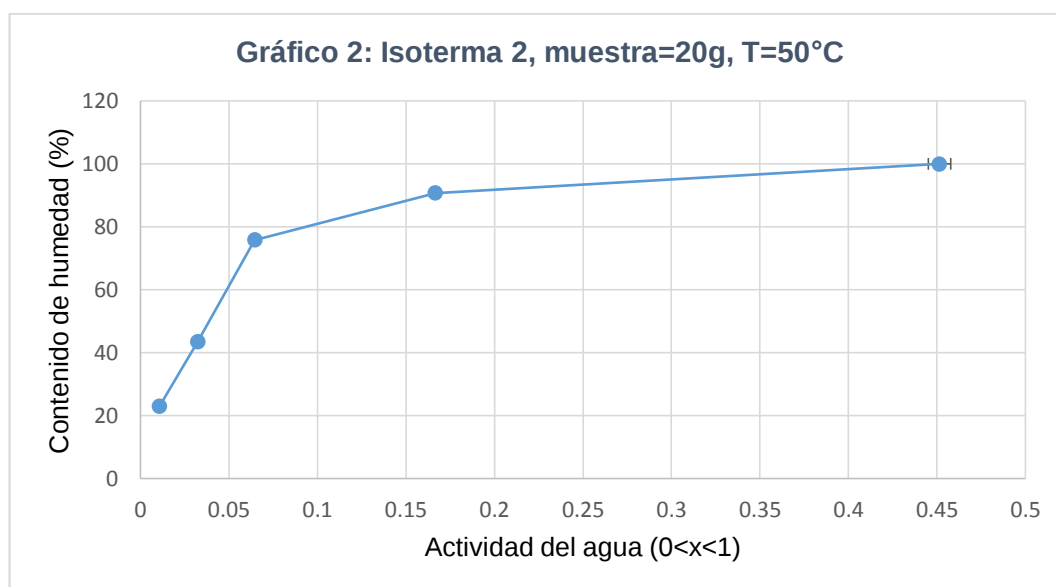
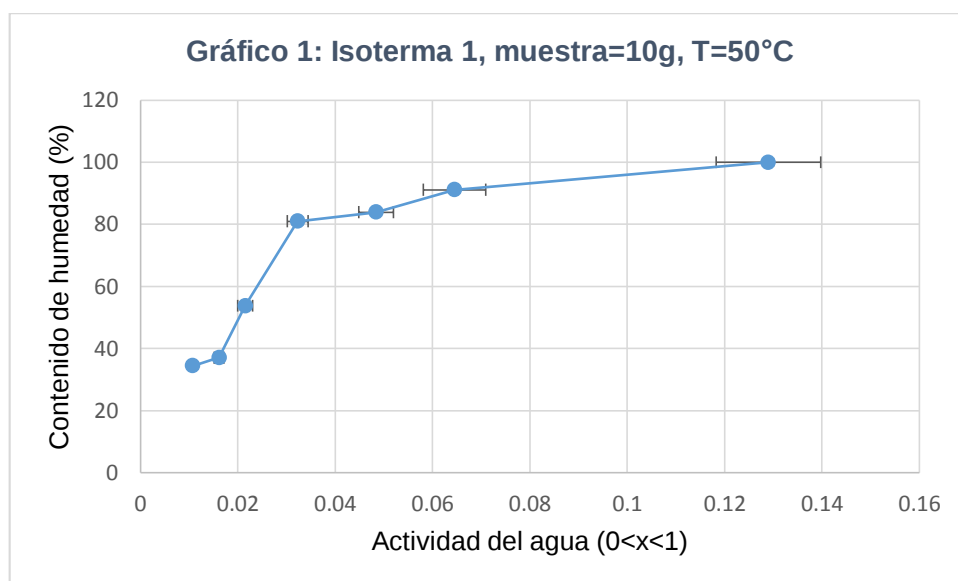
Actividad del agua	Contenido de humedad (%)
0.150478615	100
0.037619654	85.24590164
0.021496945	51.63934426
0.016122709	30.32786885
0.010748473	34.42622951
0.010748473	34.42622951
0.010748473	31.96721311
0.005374236	31.96721311
0.005374236	18.03278689

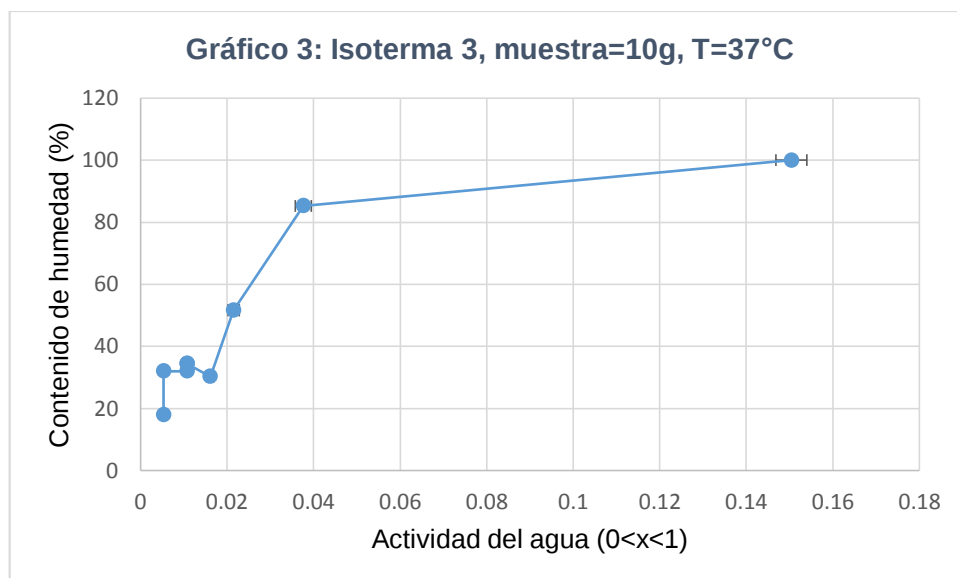
En las tablas 4 y 5, se decidió omitir algunos datos que se repetían debido a la falta de precisión respecto a la medición de la actividad del agua a partir de la altura del mercurio, para evitar incongruencias en las gráficas.

Por último, se debe considerar que los valores procesados se obtienen a partir del procesamiento de un solo dato por cada instancia, por lo que se considerará únicamente el error de instrumento al procesar los errores.

4.3. Gráficas

Usando los datos mostrados en las tablas anteriores, se realizaron las siguientes gráficas:





El Gráfico 2 es el que muestra una mayor proporcionalidad respecto a los datos, mientras el Gráfico 3 muestra notables inconsistencias en cuanto a la continuidad de la curva de isoterma, ya que el contenido de humedad no puede fluctuar de forma discontinua como muestra la gráfica durante un proceso de desorción. Estas inconsistencias parecen haber sido provocadas por el uso de diferentes matraces para medir el peso de la muestra.

En cuanto a los errores, se muestran de manera significativa los de la actividad del agua, ya que, en todas las medidas de masa, el error era mínimo (menor a 0.5%).

4.4. Ajuste de modelos

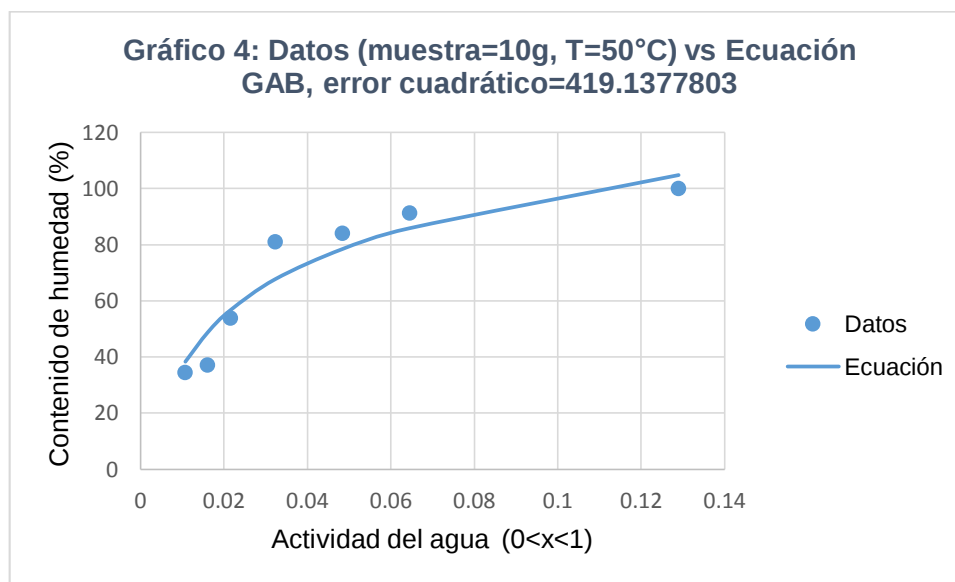
Finalmente, el último paso es determinar el modelo que describe mejor los datos. Para ello, primero se estableció un valor numérico inicial de 1 a los parámetros de las ecuaciones en celdas. Luego, se aplicó la ecuación a los datos obtenidos de actividad del agua. A continuación, se estableció la diferencia al cuadrado entre los valores de contenido de humedad obtenidos por la ecuación y los obtenidos por los datos. Estos resultados se sumaron en una celda. Finalmente, se usó la herramienta “Solver” de Excel, la cual permite reducir al mínimo el valor de la celda anterior

manipulando los valores base de la ecuación.⁵ A continuación, se muestran tablas y gráficas para cada modelo de isoterma aplicado a los 3 conjuntos de datos, y su respectiva suma de errores cuadrados.

4.4.1. Modelo GAB

Tabla 7: Isotherma 1 (muestra=10g, T=50°C), modelo GAB

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)	Ecuación (%)	Diferencia
0.12898167	100	104.805836	23.09605973
0.064490835	91.14754098	85.8754934	27.79448565
0.048368126	83.93442623	78.44623314	30.12026338
0.032245418	80.98360656	67.68835951	176.763594
0.021496945	53.7704918	56.61584135	8.096014038
0.016122709	37.04918033	48.79873398	138.0520109
0.010748473	34.42622951	38.32691567	15.21535253



En este caso, el error cuadrático mostrado equivale a la suma de los valores de la columna “Diferencia” de la Tabla 7.

⁵ Ver Anexo 1.

Tabla 8: Isoterma 2 (muestra=20g, T=50°C), modelo GAB

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)	Ecuación (%)	Diferencia
0.451435846	100	101.458513	2.127260304
0.166601324	90.77306733	87.35500404	11.68315668
0.064490835	75.81047382	69.10561258	44.95516429
0.032245418	43.3915212	52.10990166	76.01015779
0.010748473	22.94264339	26.38631972	11.85890665
0.005374236	23.19201995	15.17031631	64.34772935

Gráfico 5: Datos (muestra=20g, T=50°C) vs Ecuación GAB, error cuadrático=210.9823751

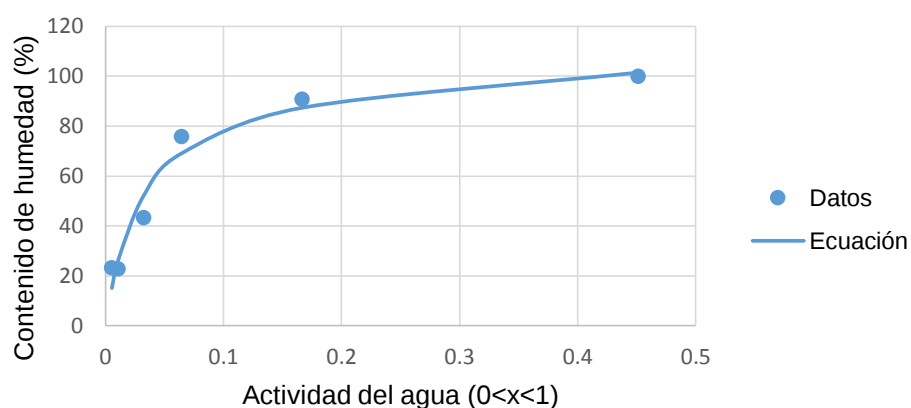
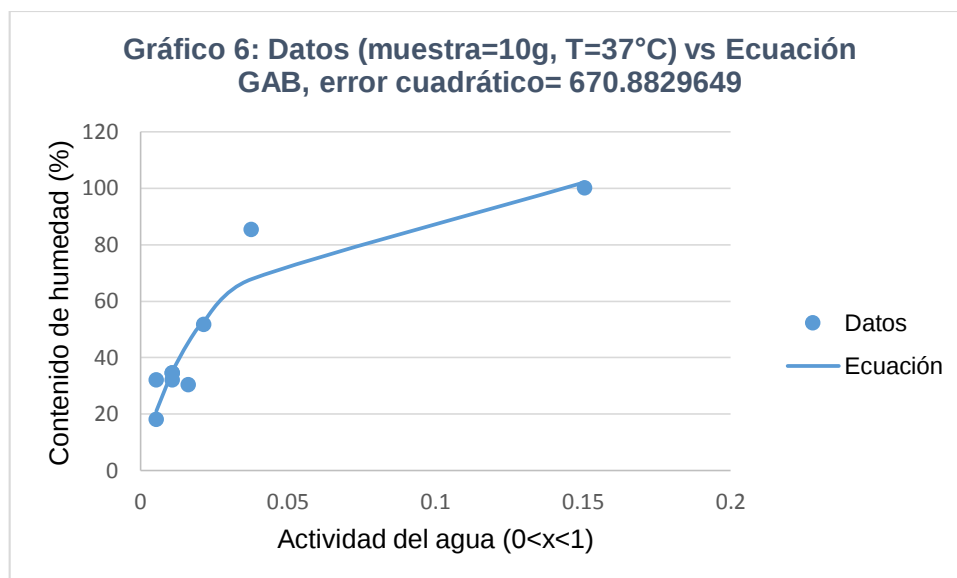


Tabla 9: Isoterma 3 (muestra=10g, T=37°C), modelo GAB

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)	Ecuación (%)	Diferencia
0.150478615	100	102.1178946	4.485477398
0.037619654	85.24590164	67.80689618	304.1189116
0.021496945	51.63934426	52.85785056	1.484757608
0.016122709	30.32786885	45.23943587	222.3548311
0.010748473	34.42622951	35.17049592	0.553932495
0.010748473	34.42622951	35.17049592	0.553932495
0.010748473	31.96721311	35.17049592	10.26102079
0.005374236	31.96721311	21.12792146	117.4902434
0.005374236	18.03278689	21.12792146	9.579858021



En total, el error cuadrático del modelo GAB respecto a los datos obtenidos equivale a 1301.00312.

4.4.2. Modelo BET

Tabla 10: Isoterma 1 (muestra=10g, T=50°C), modelo BET

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)	Ecuación (%)	Diferencia
0.12898167	100	102.7016529	7.298928144
0.064490835	91.14754098	85.29545925	34.24686062
0.048368126	83.93442623	78.21906501	32.6653539
0.032245418	80.98360656	67.8080992	173.5939942
0.021496945	53.7704918	56.94815509	10.09754399
0.016122709	37.04918033	49.2141548	147.9866038
0.010748473	34.42622951	38.78132788	18.96688183

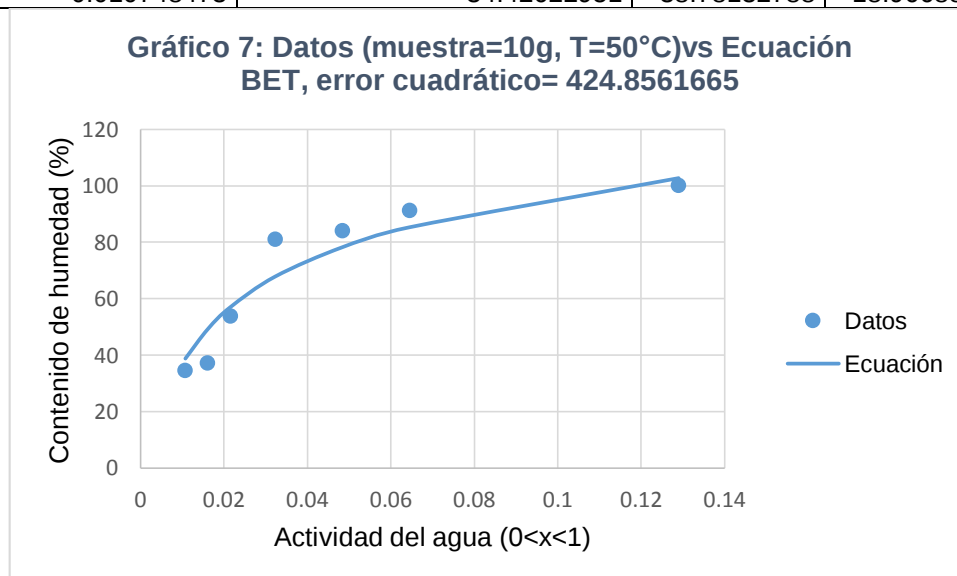


Tabla 11: Isoterma 2 (muestra=20g, T=50°C), modelo BET

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)	Ecuación (%)	Diferencia
0.451435846	100	115.3395026	235.3003407
0.166601324	90.77306733	72.84175961	321.5317966
0.064490835	75.81047382	58.89940778	285.9841547
0.032245418	43.3915212	49.48231361	37.09775213
0.010748473	22.94264339	31.76923552	77.90872867
0.005374236	23.19201995	20.84878728	5.490739323

Gráfico 8: Datos (muestra=20g, T=50°C) vs Ecuación BET, error cuadrático= 963.3135122

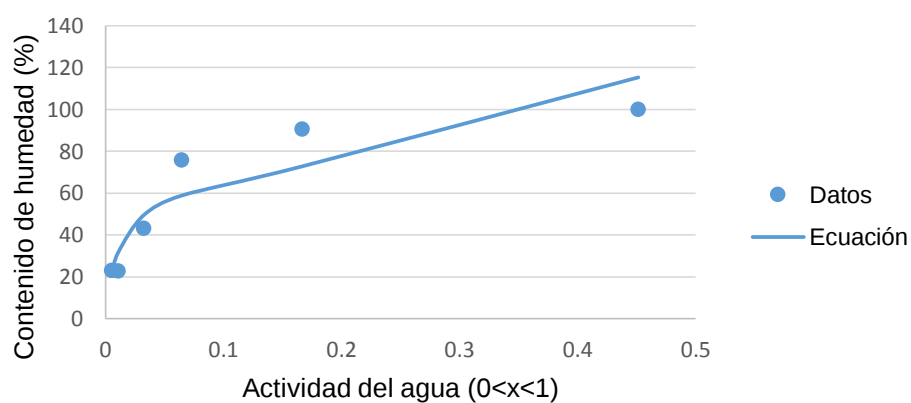
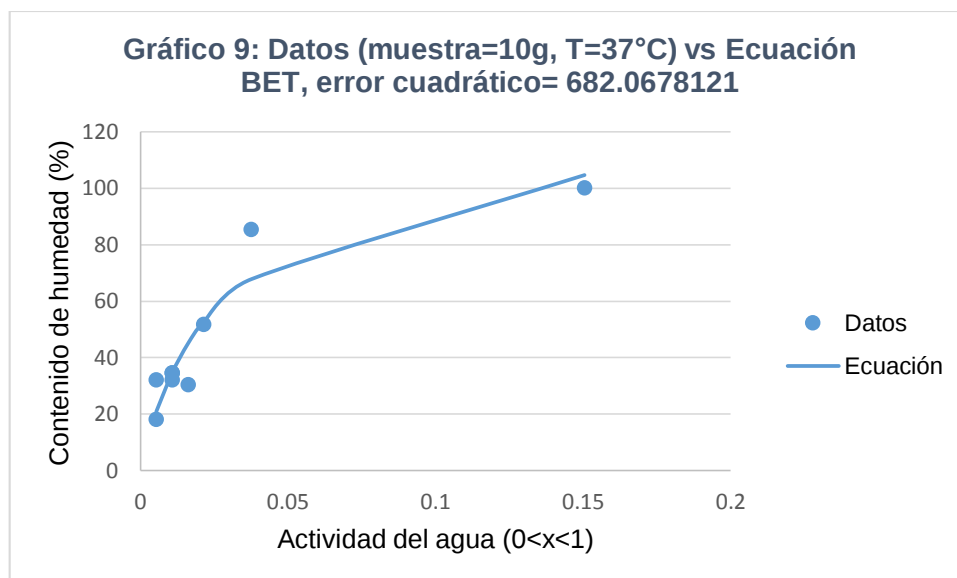


Tabla 12: Isoterma 3 (muestra=10g, T=37°C), modelo BET

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)	Ecuación (%)	Diferencia
0.150478615	100	104.6696098	21.80525551
0.037619654	85.24590164	67.82145715	303.6112659
0.021496945	51.63934426	52.69036834	1.10465162
0.016122709	30.32786885	45.04257523	216.522584
0.010748473	34.42622951	34.97370485	0.299729247
0.010748473	34.42622951	34.97370485	0.299729247
0.010748473	31.96721311	34.97370485	9.038992575
0.005374236	31.96721311	20.98120124	120.6924569
0.005374236	18.03278689	20.98120124	8.693147163



Para el modelo BET, el error cuadrático total equivale a 2070.237491

4.4.3. Modelo Oswin

Tabla 13: Isoterma 1 (muestra=10g, T=50°C), modelo Oswin

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)	Ecuación (%)	Diferencia
0.12898167	100	110.2070026	104.1829019
0.064490835	91.14754098	83.94067117	51.93897249
0.048368126	83.93442623	75.30811139	74.41330774
0.032245418	80.98360656	64.79493598	262.0730552
0.021496945	53.7704918	55.86378047	4.381857437
0.016122709	37.04918033	50.32630748	176.2821053
0.010748473	34.42622951	43.47604388	81.89914013

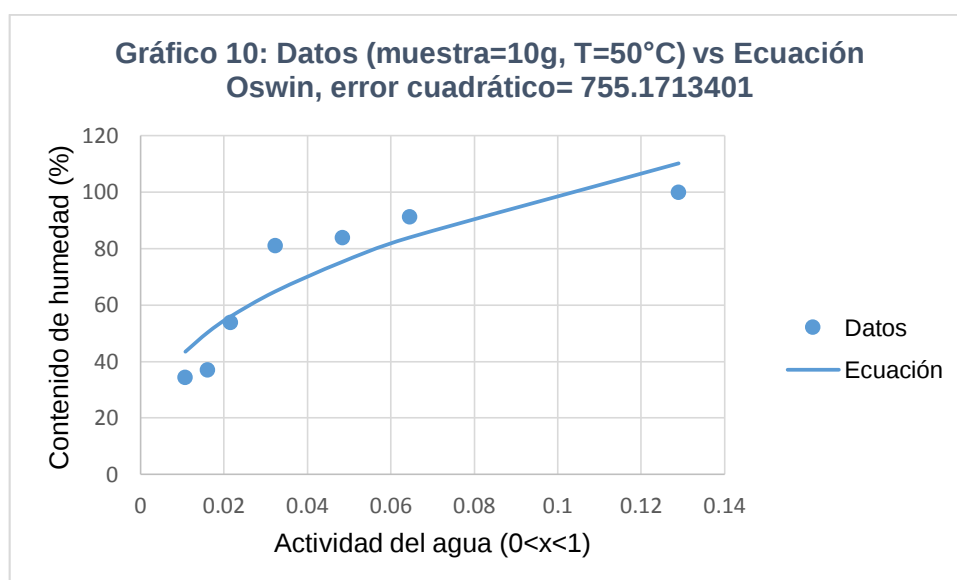
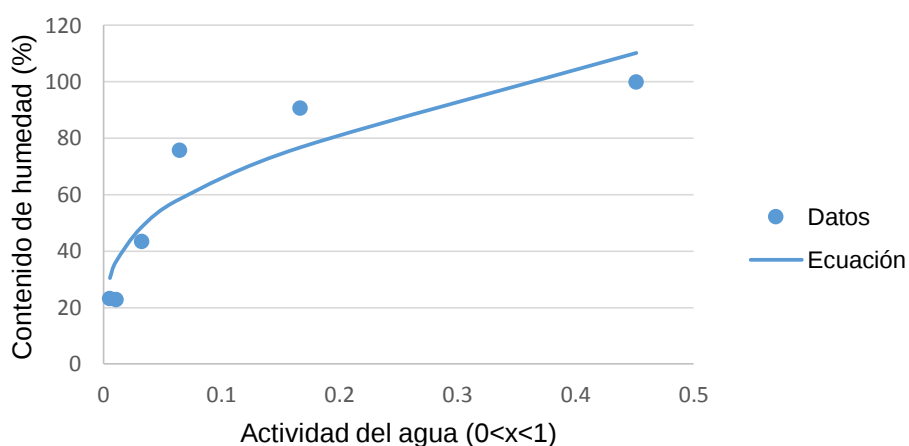
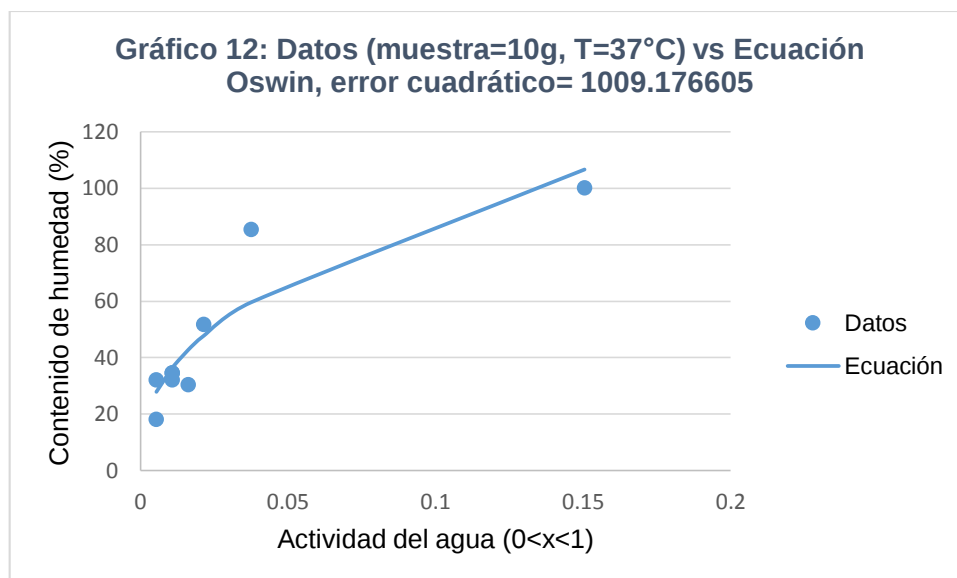


Tabla 14: Isoterma 2 (muestra=20g, T=50°C), modelo Oswin

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)	Ecuación (%)	Diferencia
0.451435846	100	110.2392803	104.8428619
0.166601324	90.77306733	76.75160794	196.6013233
0.064490835	75.81047382	58.44872869	301.4301939
0.032245418	43.3915212	48.5268243	26.37133789
0.010748473	22.94264339	36.42964197	181.8991308
0.005374236	23.19201995	30.4667017	52.92099461

Gráfico 11: Datos (muestra=20g, T=50°C) vs Ecuación Oswin, error cuadrático= 864.0658424**Tabla 15: Isoterma 3 (muestra=10g, T=37°C), modelo Oswin**

Actividad del agua	Contenido de humedad (%)	Ecuación (%)	Diferencia
0.150478615	100	106.6466393	44.17781416
0.037619654	85.24590164	59.65417005	654.9367257
0.021496945	51.63934426	47.79957769	14.74380733
0.016122709	30.32786885	42.70447609	153.1804067
0.010748473	34.42622951	36.46370091	4.151289699
0.010748473	34.42622951	36.46370091	4.151289699
0.010748473	31.96721311	36.46370091	20.21840252
0.005374236	31.96721311	27.87513064	16.74513891
0.005374236	18.03278689	27.87513064	96.87173056



Finalmente, para el modelo de Oswin, el error cuadrático total equivale a 2628.413788

4.4.4. Errores cuadráticos

A continuación, se muestra una tabla con los errores cuadráticos de los modelos de isoterma:

Tabla 16: Errores cuadráticos

Modelo	Error cuadrático			
	Isoterma 1 (muestra=10g, T=50°C)	Isoterma 2 (muestra=20g, T=50°C)	Isoterma 3 (muestra=10g, T=37°C)	Total
GAB	419.1377803	210.9823751	670.8829649	1301.00312
BET	424.8561665	963.3135122	682.0678121	2070.237491
Oswin	755.1713401	864.0658424	1009.176605	2628.413788

Como se puede apreciar, en todas las isotermas ajustadas (gráficos 4-12), el modelo GAB (gráficos 4-6) presenta un menor error cuadrático comparado a los modelos BET (gráficos 7-9) y Oswin (gráficos 10-12).

CONCLUSIONES

Usando la herramienta “Solver” de Excel, se obtuvieron los valores para los parámetros de los modelos que se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 17: Parámetros de modelo GAB

Parámetro	Isoterma 1	Isoterma 2	Isoterma 3	Promedio
C	49.22999655	208.7376016	59.84910334	105.9389005
Xm	100	100	100	100
K	1.137265865	0.159118206	0.824492361	0.7061123845

Tabla 18: Parámetros de modelo BET

Parámetro	Isoterma 1	Isoterma 2	Isoterma 3	Promedio
C	57.28730011	88.42085513	49.37787283	65.02867602
Xm	100	64.14064188	99.08535205	87.74199798

Tabla 19: Parámetros de modelo Oswin

Parámetro	Isoterma 1	Isoterma 2	Isoterma 3	Promedio
A	217.5592776	115.875547	207.4715081	180.3021109
B	0.3560837	0.255879399	0.384477145	0.332145638

Hay que considerar que un parámetro como Xm, que representa humedad en porcentaje, no puede ser superior a 100 en este caso por principios físicos.

Haciendo uso de los promedios de los parámetros mostrados en las tablas 17-19, se obtuvieron los siguientes modelos:

$$\text{GAB: } X_w = \frac{7480.476964 \times a_w}{(1 - 0.7061123845 \times a_w) \cdot (1 + 74.09865726 \times a_w)}$$

$$\text{BET: } X_w = \frac{6502.867602 \times a_w}{(1-a_w) \cdot (1+65.02867602 \times a_w)}$$

$$\text{Oswin: } X_w = 180.3021109 \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right)^{0.332145638}$$

Estos modelos se obtuvieron a partir del método de experimentación y procesamiento de datos descrito en este trabajo monográfico.

El modelo GAB describe mejor el proceso de desorción de arroz con cáscara a partir de los datos de este experimento⁶. Además, este error menor y, por ende, mejor ajuste, se mantiene en las 3 isothermas consideradas.

Como se puede apreciar si se compara los gráficos 1, 2 y 3 de las isothermas, para el modelo de entorno usado, los parámetros de masa de la muestra y temperatura afectan la isoterma resultante en cuanto a su rango de datos. Sin embargo, debido a la insuficiencia de datos, no se puede expresar esta influencia de forma numérica. A pesar de eso, esta influencia ha tenido el alcance de crear incongruencias en los datos como lo que se aprecia en la gráfica 3.

Los errores mostrados en los gráficos 1, 2 y 3 incrementan mientras menor es la muestra y mayor es la temperatura, lo cual se puede interpretar como una aceleración del proceso. Esto implica que el método usado se muestra ineficiente para procesos a menor escala y mayor rapidez.

⁶ Ver Tabla 16.

MEJORA DE LA INVESTIGACIÓN

El método usado ha buscado reproducir el proceso usando instrumentos no especializados, y esto ha sido una limitación en cuanto a la exactitud de los datos debido a relaciones establecidas por los instrumentos y no por el proceso mismo. Por ejemplo, el tamaño de la muestra afecta directamente el resultado de la altura del mercurio, y por ende la de la actividad del agua, porque si bien la actividad del agua es un valor porcentual, la altura del mercurio sería mayor mientras más agua pudiese liberar la muestra. Además, la temperatura se mantuvo con una incubadora y hubo ligeras oscilaciones (menores a 3°) en la temperatura establecida, lo cual puede haber ocasionado un margen de error en los valores obtenidos. Claramente una mejora de la investigación podría ser el uso de instrumentos avanzados de medición, diseñados para analizar estos procesos.

Por otro lado, dentro del margen de este método de experimentación una posible mejora es el aumento del ritmo de muestreo, ya que en las isotermas se pudo notar una discontinuidad en los mayores valores tomados. Además, para aumentar la exactitud del ajuste de los modelos, se puede aumentar el número de datos tomados. En este caso, se eligió usar 10 matraces porque no se contaban con matraces adicionales y porque la incubadora era un espacio reducido y solo contaba con esa capacidad. Por ejemplo, una posible mejora concreta del método podría ser el tomar muestras cada 5 minutos, usando un mínimo de 3 matraces por instancia de tiempo, y 3 matraces adicionales sujetos a 3 manómetros de mercurio, para reducir el error y aumentar la precisión de los datos. Esto permitiría tener más libertad al procesar los datos para descartar datos que se alejen del rango común.

Tomando lo mencionado anteriormente en cuenta, una posible mejora puede ser también el uso de otro instrumento para mantener la temperatura constante.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- Jara, N. (1997). Secado, procesamiento y almacenamiento de semillas forestales. Turrialba, Costa Rica: CATIE.
- Gálvez, A., Aravena, E. y Mondaca, R. (2006). Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays* L.). La Serena, Chile: Universidad de La Serena. Recuperado el 7 de Mayo del 2018, de: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v26n4/16.pdf>
- Marques, J. y Marcal, D. (1991). Principios de secado de granos. Psicometría higroscopía. Santiago, Chile: Oficina Regional de la FAO para América Latina y El Caribe. Recuperado el 2 de Mayo de 2018, de: <http://www.fao.org/docrep/X5057S/x5057S03.htm>
- Gonzáles, M., Porras, L., Agudelo, A., Quintero, O. y Diosa, C. (2014). Determinación de isotermas de desorción en jamón de cerdo cocido. Medellín, Colombia: Universidad de Antioquía. Recuperado el 28 de Abril del 2018, de: <http://www.redalyc.org/pdf/1698/169831493004.pdf>
- Sienko, M. y Plane, R. (1967). Química. Barcelona, España: Editorial Aguilar. Recuperado el 10 de Junio del 2018, de: <http://docencia.udea.edu.co/cen/tecnicaslabquimico/03anexos/anexo05.htm>
- Arnabat, I. (2011). Unidades de medida de presión. Recuperado el 19 de Mayo del 2018, de: <https://www.caloryfrio.com/calefaccion/agua-caliente/unidades-de-medida-de-presion.html>
- Infoagro. (s.f.). Arroz, cultivo y manejo. Recuperado el 10 de Mayo del 2018, de: <http://canales.hoy.es/canalagro/datos/herbaceos/cereales/arroz2.htm>

- Viades, J. (s.f.). Adsorción de agua en alimentos. Isoterma de adsorción de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB). México: Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado el 30 de Mayo del 2018, de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/11AwGABJV_14227.pdf
- Arroyo, R. (2017). El norte produce casi el 60% de la producción nacional de arroz. Lambayeque, Perú: RPP. Recuperado el 15 de Abril del 2018, de: <https://rpp.pe/peru/lambayeque/el-norte-produce-casi-el-60-de-la-produccion-nacional-de-arroz-noticia-1056163>
- Rosas, V. (1999). Tipos de isoterma de adsorción. Nuevo León, México. Recuperado el 28 de Abril del 2018, de: <http://lqi.tripod.com/FQAv/isotermis.htm>
- Torres-Papaqui, J. (s.f.). Tema II.2. Medición de Presiones. Recuperado el 12 de Junio del 2018, de: http://www.astro.ugto.mx/~papaqui/ondasyfluidos/Tema_2.02-Medicion_de_Presiones.pdf
- Baronio, A. y Vianco, A. (2016). Manual de Econometría. 2da. parte. Río Cuarto, Argentina: Universidad Nacional de Río Cuarto. Recuperado el 12 de agosto del 2018, de: <http://www.econometricos.com.ar/wpcontent/uploads/2010/08/19-ECO-19-2012.pdf>

ANEXOS

Anexo 1: Regresión no lineal por mínimos cuadrados

Es un método de regresión que otorga valores a los parámetros de una ecuación, tal que se obtenga la menor suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores obtenidos por la ecuación de regresión y los valores de un conjunto determinado de datos, siendo datos experimentales el caso de esta monografía.

En general, un modelo de regresión no lineal es aquel para el cual sus primeras derivadas con respecto a los parámetros son funciones no lineales de éstos.

Si se tiene el modelo:

$$y_t = g(x_t, \beta) + \varepsilon_t$$

El estimador de mínimos cuadrados no lineales es aquel que minimiza la suma de cuadrados residuales:

$$s(\beta) = \sum \varepsilon_t^2 = \sum [y_t - g(x_t, \beta)]^2$$

Si ε_t se distribuye normal, entonces el estimador de mínimos cuadrados no lineales coincide con el estimador de máxima verosimilitud.

Las condiciones de primer y segundo orden, necesarias y suficientes para la minimización, respectivamente, vienen dadas por:

$$\frac{\partial s(\beta)}{\partial \beta} = -2 \sum [y_t - g(x_t, \beta)] \frac{\partial g(x_t, \beta)}{\partial \beta} = 0$$

$$\frac{\partial^2 s(\beta)}{\partial \beta \partial \beta'} = 2 \left\{ \sum \frac{\partial g(x_t, \beta)}{\partial \beta} \frac{\partial g(x_t, \beta)}{\partial \beta'} - \sum [y_t - g(x_t, \beta)] \frac{\partial^2 g(x_t, \beta)}{\partial \beta \partial \beta'} \right\} = 0$$

Donde la matriz en la ecuación anterior debe ser definida positiva.

En esta monografía, este proceso se ha realizado usando la computación como instrumento, mediante la herramienta “Solver” de Excel. Esto permite que los

cálculos se hagan más rápidamente y con más exactitud. Esta herramienta puede ser utilizada tanto para análisis de regresión lineal como no lineal. (Recuperado de: <http://www.econometricos.com.ar/wpcontent/uploads/2010/08/19-ECO-19-2012.pdf>)